薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
110 (5) 315-320 (1990)

シダ類の化学とケモタキソノミー (第79報¹⁾) オニヒカゲワラビの
Acylphloroglucinol 配糖体について

堀 一之,^a 佐武紀子,^{*,a} 斎木保久,^a 村上孝夫^b
神戸学院大学薬学部,^a 東京理科大学基礎工学部^b

Chemical and Chemotaxonomical Studies of Filices. LXXIX.¹⁾
An Acylphloroglucinol Glycoside from *Diplazium*
nipponicum TAGAWA

Kazuyuki HORI,^a Toshiko SATAKE,^{a,*} Yasuhisa SAIKI^a
and Takao MURAKAMI^b

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kobe-Gakuin University,^a
Ikawadani-machi Arise, Nishi-ku, Kobe, 673, Japan and
Faculty of Industrial Science and Technology,
Science University of Tokyo,^b
Yamasaki, Noda-shi, Chiba,
278, Japan

(Received January 22, 1990)

From the fronds of *Diplazium nipponicum* TAGAWA, an acylphloroglucinol glucoside 'onioside (I)', has been isolated together with asiaticalin, astragalin, kaempferol-3-*O*- β -rutoside and rutin. On the basis of chemical and spectroscopic evidence, the structure of I was elucidated as 1-(2-hydroxy-4,6-dimethoxyphenyl)-3(*S*)-hydroxybutane-1-one 3-*O*- β -D-glucopyranoside.

Keywords—*Diplazium nipponicum*; acylphloroglucinol glucoside; onioside; fern; chemotaxonomy

ヘラシダ属 *Diplazium* は Copeland²⁾ の見解では広義オシダ科 Aspidiaceae に属するが、秦³⁾や Pichi Sermolli⁴⁾ によれば、メシダ科 Athyriaceae に分類され、一般に受け入れられている。また、後者の見解によると、オシダ科の主要部は、狭義オシダ科 Dryopteridaceae として扱われ、メシダ科とは系統的に異なったものと考えられている。田川⁵⁾によればヘラシダ属は世界の熱帯、亜熱帯を中心に約 400 種類が知られており、本邦にも 20 種類がある。

成分の研究例としては Tanaka ら⁶⁾のヘラシダ *D. subsinuatum* からの hopane 型 triterpene lactone とその 3 種の配糖体について、及び Hikino ら⁷⁾のキノボリシダ *D. doniamun* からの makistrone 類についてが知られているが、両者ともケモタキソノミーについては言及していない。

今回、京都府和知町仏主で採集したオニヒカゲワラビ *D. nipponicum* TAGAWA より、4 種の既知 flavonoid (asiaticalin, astragalin, kaempferol-3-*O*- β -rutoside, rutin) と共に acylphloroglucinol 配糖体 (I) を単離構造決定したので報告する。

I は融点 119–122°C, 旋光度 -22° (EtOH) の無色針状晶で、塩化第二鉄反応、アンスロン反応は共に陽性であることから、phenol 性水酸基を有する配糖体と推定される。プロトン核磁気共鳴スペクトル (¹H-NMR) では δ 1.48 (3H, d, $J=6.2$ Hz) に、隣接する methine proton と coupling している methyl 基の存在が δ 3.18 (1H, dd, $J=16.4, 7.1$ Hz), δ 3.81 (1H, dd, $J=16.4, 5.4$ Hz) にそれぞれ geminal coupling している methylene proton の存在が分かり、 δ 4.77 (1H, m) に水酸基の付け根の methine proton が観測され、また δ 5.04 (1H, dd, $J=7.7$ Hz) に anomeric proton, δ 3.98–4.55 (6H, m) に sugar proton が見られ、 δ 3.72, 3.73 (each 3H, s) に

TABLE I. ^1H -NMR Chemical Shifts of I, II and III (δ in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 400 MHz)

Proton	I	II	III
2-H _a	3.18 (dd, $J=16.4$, 7.1)	3.51 (dd, $J=16.7$, 4.9)	7.36 (dq, $J=14.9$, 1.6)
2-H _b	3.81 (dd, $J=16.4$, 5.4)	3.34 (dd, $J=16.7$, 7.3)	—
3-H	4.77 (m)	4.72 (m)	7.19 (dq, $J=14.9$, 6.8)
4-H ₈	1.48 (d, $J=6.2$)	1.46 (d, $J=6.2$)	1.78 (dd, $J=6.8$, 1.6)
3'-H	6.31 (d, $J=2.4$ Hz)	6.34 (d, $J=2.4$ Hz)	6.38 (d, $J=2.3$ Hz)
5'-H	6.06 (d, $J=2.4$ Hz)	6.09 (d, $J=2.4$ Hz)	6.12 (d, $J=2.3$ Hz)
2',4'-OCH ₃	3.72, 3.73 (each s)	3.69, 3.71 (each s)	3.71, 3.73 (each s)
1''-H	5.04 (d, $J=7.7$ Hz)		
Sugar protons	3.98—4.55 (6H, m)		

2つの methoxyl 基の存在と, δ 6.06, 6.31 (both 1H, d, $J=2.4$ Hz) に互いに meta coupling している aromatic proton の存在が分かった。

そこで, I を 3% HCl で酸加水分解に付すと, 糖成分としては D-glucose が得られたが, genin 部分からは, 2種類の化合物 II, III が得られた。

II は $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5$ の分子式を有する, 融点 $65-66^\circ\text{C}$, 旋光度 $+7.4^\circ$ (EtOH) の無色針状晶で, I の糖部分の消失を除くと, Table I の ^1H -NMR, Table II の炭素13核磁気共鳴スペクトル(^{13}C -NMR)とも I と良い一致を示すが, 側鎖 (3-hydroxybutan-1-one) の水酸基部分の炭素 (C2—4) に明らかな glycosylation shift が観測される。一方, III は $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ の分子式を有する黄色針状晶で, 融点は $82-84^\circ\text{C}$ を示すが, 旋光性は有しない。紫外線吸収スペクトル (UV) においては極大吸収が I のそれ (288 nm) に比べると 25 nm 深色ソフトした 313 nm に観測され, 共役系が伸長したものと推測される。 ^1H -NMR では, Table I に示すように, 糖部分と共に, methylene proton 及び水酸基の付け根の methine proton が消失し, 新たに, δ 7.36 (1H, dq, $J=14.9$, 1.6 Hz), δ 7.19 (1H, dq, $J=14.9$, 6.8 Hz) に α, β -unsaturated

carbonyl の olefinic proton が観測され, δ 1.78 の methyl proton も coupling pattern が double doublet ($J=6.8$, 1.6 Hz) に変化し, この部分構造は $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (trans, but-2E-en-1-one) であると推測される。

そこで, I の真正 genin を得るために I の β -glucosidase による酵素加水分解を行ったところ II が得られた。また, I の phenol 性水酸基保護のために行った acetone 中 CH_3I , K_2CO_3 を用いた methyl 化反応では, 予想に反して III が定量的に得られた。以上の結果を総合して I の側鎖部分は 3-hydroxybutan-1-one の 3-O- β -D-glucopyranoside であり, III は加水分解時に糖の脱離とともに側鎖部分で脱水反応が起こって生成したものと考えられる。

芳香環部分については, I の ^{13}C -NMR (Table II) において δ 163.13, 166.62, 167.85 の 3つの炭素シグナルの存在から phloroglucinol 骨格を持つと考えられ, ^1H -NMR で 2つの chemical shift の異なる methoxyl 及び互いに等価でなく meta coupling している 2つの aromatic proton の存在から, 対称である 4-hydroxy-2,6-dimethoxyphenyl 骨格ではなく, Chart 1 に示したように 2-hydroxy-4,6-dimethoxyphenyl の 1位に前述の側鎖が結合した構造が推定される。

TABLE II. ^{13}C -NMR Chemical Shifts of I, II and III (δ in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 100 MHz)

C-atom	I	II ($\delta\text{I}-\delta\text{II}$)	III
1	203.62	204.87	193.25
2	51.88	54.36 (-2.48)	132.45
3	72.80	64.23 (+8.57)	142.91
4	22.57	24.29 (-1.72)	18.37
1'	106.62	106.43	106.69
2'	163.13	163.21	162.96
3'	94.49	94.53	94.62
4'	167.85	168.03	168.45
5'	91.23	91.28	91.46
6'	166.62	166.55	166.61
OCH ₃	55.61, 55.73	55.56, 55.64	55.59, 55.78
1''	104.01		
2''	75.26		
3''	78.27 ^{a)}		
4''	71.78		
5''	78.35 ^{a)}		
6''	62.85		

a) Assignments of chemical shifts may be reversed.

- a) β-glucosidase, b) 3% HCl, reflux 35 min,
 c) CH₃I, K₂CO₃, acetone, d) 6% HCl, reflux 3 h,
 e) 50% EtOH-6% HCl, reflux 3 h

Chart 1

最後に、側鎖 3 位の絶対配置については、真正 genin II の 2 級水酸基が 3 位のみであるので Brooks ら⁸⁾ の Horeau 法⁹⁾変法を用いて *S* と決定した。すなわち、I は 1-(2-hydroxy-4,6-dimethoxyphenyl)-3(*S*)-hydroxybutan-1-one 3-*O*-β-D-glucopyranoside であり onioside と命名した。

Onioside の基本骨格については、先に Tanaka ら¹⁰⁾がオンダ科カナワラビ属のリョウメンシダ *Arachniodes standishii* OHWI の成分として、同じ genin の alloside を単離しているが、3 位の絶対配置については決定していないし、酸加水分解では III のような化合物や、II の真正 genin は得られず、5,7-dimethoxy-2-methylchromanone (IV, racemate) のみが得られている。そこで、I を 6% HCl で 3 時間加水分解してみたところ、II, III と共に IV (racemate) も生成することを確認した。また、III を 50% EtOH 中 6% HCl で処理したところ、chalcone-flavanone の平衡関係と同様に、定量的に IV が生成し、また、II を 6% HCl で酸処理すると IV が生成した (各化合物の化学的関係を Chart 1 に示した)。この結果は、IV のような 2-alkylchromanone 化合物は artifact であるとする Tanaka ら¹⁰⁾の推測を支持するものである。

これまでに、I のような acylphloroglucinol 誘導体のシダ植物における分布例としては、オンダ属 *Dryopteris*¹¹⁾ が有名である。そのほかには、前述のカナワラビ属 *Arachniodes*^{10,12)} やイノデ属 *Polystichum*,¹³⁾ カツモウイノデ属 *Ctenitis*¹⁴⁾ などの狭義オンダ科 (Dryopteridaceae) 各属に見られるほかは、ウラボシ科のノキシノブ *Lepisorus thunberginus* の pleoside¹⁵⁾ があるのみである。今回得られた結果は、狭義オンダ科とメシダ科との類縁を化学的に示唆するデータではあるが、わずか 1 例であるので、この分野の以後の検討にその評価を待ちたい。

実 験 の 部

本実験に使用した機器などについては前報¹⁶⁾を参照。

抽出・分離 1985 年 9 月、京都府和知町仏主で採集したオニヒカゲワラビ (890 g) の乾燥地上部を粉碎の後熟時 MeOH (5.51×4) で抽出した。抽出液は活性炭カラム (90 g, 内径 8 cm) に通し、MeOH (12 l), 30% CHCl₃-MeOH (20 l), CHCl₃ (2.5 l) で順次溶出した。

このうち、エキス及び MeOH 溶出分画を、減圧下溶媒を留去後 (55 g), CHCl₃-MeOH-H₂O (4 : 4 : 3, 1 l) で分配し、その下層を減圧下溶媒を留去し (6.1 g), Sephadex LH-20 カラムクロマトグラフィー (240 g, 展開溶媒 MeOH), シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 CHCl₃-MeOH 系, benzene-MeOH 系) を行い、EtOH より結晶化させ、I (76.2 mg) を得た。

30% CHCl₃-MeOH 溶出分画は減圧濃縮 (104 g) のうち、CHCl₃-MeOH-H₂O (4 : 4 : 3, 1.5 l) で分配し、その下層を濃縮 (33 g) のうち、セルロースカラムクロマトグラフィー (Avicel, 300 g, 内径 8 cm, 展開溶媒 CHCl₃-MeOH 1 : 1), ポリアミドカラムクロマトグラフィー (Wako, C-200 180 g, 展開溶媒 MeOH), Sephadex LH-20

カラムクロマトグラフィー (100 g, 展開溶媒 MeOH) を行い, MeOH から結晶化させて asiaticalin (40 mg), 以下それぞれ MeOH-H₂O より結晶化させて, astragalin (28 mg), kaempferol-3-*O*-rutinoside (260 mg), rutin (30 mg) を得た. また, 1988 年 7 月, 同所にて採集したオニヒカゲワラビ (840 g) についてもこれに準じて分離を行い, I (31.4 mg) を得た.

I (Onioside: 1-(2-Hydroxy-4,6-dimethoxyphenyl)-3(*S*)-hydroxybutane-1-one 3-*O*- β -D-glucopyranoside) 融点 119—122°C の無色針状晶. $[\alpha]_D^{25} -22.0^\circ$ ($c=0.60$, EtOH). Anal. Calcd C₁₈H₂₆O₁₀·1/2H₂O: C, 52.55; H, 6.61. Found: C, 52.54; H, 6.61. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 225 (4.51), 288 (4.66). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3600—3200, 1624, 1592, 1426, 1420, 1372, 1324, 1302, 1276, 1218, 1162, 1046, 816. ¹H-NMR: Table I. ¹³C-NMR: Table II.

I の酸加水分解 I (20 mg) を 3% HCl (5 ml) に懸濁し, 35 分加熱還流した. 反応液は冷後, 氷水 (30 ml) にあけ, EtOAc (20 ml×3) で抽出した. EtOAc 層は, 飽和食塩水で洗浄のち, MgSO₄ で乾燥し, 減圧下溶媒を留去した. 残渣はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: *n*-hexane-EtOAc 系) に付し, それぞれ *n*-hexane-acetone より結晶化させ II (4.3 mg), III (5.1 mg) を得た. 水層はアンバーライト IRA-45 で中和のち, 減圧下水を留去し Sep Pak C₁₈ (Waters, 展開溶媒 MeOH-H₂O 2:1) で精製し糖分画を得た. $[\alpha]_D^{25} +34.0^\circ$ ($c=0.20$, H₂O). TMS-HT (東京化成) で trimethylsilyl (TMS) 化し, ガスクロマトグラフィー (GLC) 分析により glucose と同定した (Glass capillary column, 25 m×0.25 mm i.d., OV-1701 Bonded, ガスクロ工業, column temp. 180°C). t_R 8.19, 10.76 min (TMS-glucose 8.19, 10.76 min). なお, I (5 mg) を 6% HCl (3 ml) を用いて 3 時間加熱還流したところ II, III と共に 5,7-dimethoxy-2-methylchromanone (IV, 0.6 mg) の生成を確認した. また, 生成した IV は標品との直接比較を行い同定した.

I の酵素加水分解 I (40 mg) を acetate-buffer (pH 5.5, 4 ml) に溶解し, β -glucosidase (Sigma, 15 mg) を加え, 37°C で 4 時間攪拌した. 反応液は氷水 (30 ml) にあけ, EtOAc (20 ml×3) で抽出し, EtOAc 層を飽和食塩水で洗浄し, MgSO₄ で乾燥した. 減圧下溶媒を留去し, 残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 *n*-hexane-EtOAc 10:3) で精製し, *n*-hexane-acetone から結晶化させ II (21.0 mg) を得た.

I の CH₃I, K₂CO₃-Acetone 処理 I (30 mg) を無水 acetone (10 mg) に溶かし, K₂CO₃ (11.3 mg, 1.1 mol eq.), CH₃I (18.6 μ l, 4.0 mol eq.) を加え, 室温で, 90 分攪拌した. K₂CO₃ をろ別した後, ろ液を氷水 (100 ml) にあけ, 食塩を飽和になるまで加えて, EtOAc (40 ml×3) で抽出した. EtOAc 層を飽和食塩水で洗浄の後 MgSO₄ で乾燥し, 減圧下溶媒を留去し, 残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 *n*-hexane-acetone 3:1) で精製し *n*-hexane-acetone より結晶化させ III (14.2 mg) を得た.

II (1-(2-Hydroxy-4,6-dimethoxyphenyl)-3(*S*)-hydroxybutane-1-one) 融点 65—66°C の無色針状晶. MS m/z (%): 240.1015 (Calcd. C₁₂H₁₆O₅ 240.0998, 10.5), 222 (6.5), 207 (25.1), 181 (100), 154 (15.3). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 220 (4.81), 287 (4.68). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3500—3200, 2968, 1620, 1586, 1462, 1416, 1370, 1332, 1278, 1220, 1158, 1116, 1086, 980, 816. ¹H-NMR: Table I. ¹³C-NMR: Table II. なお, II (3 mg) を 6% HCl 中 3 時間加熱還流し, IV が生成したことを確認した.

II の Modified Horeau 法 II (1.2 mg, 5 μ mol) の dry pyridine (50 μ l) 溶液に *dl*-phenylbutyric anhydride (4.65 mg, 15 μ mol) を加え, 窒素気流下 45°C で 3 時間放置した. 室温に放冷のち (+)-*R*-phenylethylamine (2 μ l) を加え 45°C で 15 分放置のち, 反応液を室温に放冷し EtOAc に溶解して GLC 試料とした. また, 基準試料として cyclohexanol (recemate) について, 同様の反応を行った. ガスクロマトグラフィー条件 FID detector; carrier gas N₂ 5.0 kg/cm²; column, Chemical Bonded glass capillary column with silicone OV-1 25 m×0.25 mm i.d. (Gasukuro Kougyou); column temp. 180°C; injection temp. 200°C. t_R 10.85 min (amide from *R*-acid), 11.85 min (amide from *S*-acid). なお P 値は *R*-acid から生成したアミドの面積/*S*-acid から生成したアミドの面積で定義される. II の P 値 1.2585. Cyclohexanol の P 値 1.0820 (それぞれガスクロ実験 5 回の平均値). すなわち II における *R*-acid の増加率は +8.15% であり, II の 2 級水酸基位置の絶対配置は *S*-acid が多く消費されたことから *S* と決定された.

III (1-(2-Hydroxy-4,6-dimethoxyphenyl)-but-2-*E*-en-1-one) 融点 82—84°C の黄色針状晶. MS m/z (%): 222.0921 (Calcd. C₁₂H₁₄O₄ 222.0892, 10.8), 208 (80.3), 207 (53.9), 193 (19.2), 181 (16.3), 166 (100), 138 (40.3). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 205 (4.82), 248 sh (4.32), 313 (4.32). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3600—3400, 2970, 1640, 1619, 1586, 1570, 1441, 1417, 1343, 1288, 1220, 1159, 1117, 1059, 920, 816. ¹H-NMR: Table I. ¹³C-NMR: Table II. なお, III (5 mg) を 50% EtOH-6% HCl 中 3 時間加熱還流したところ IV に定量的に変化した.

IV (7-Dimethoxy-2-methylchromanone) 融点 78—80°C の無色針状晶. $[\alpha]_D^{25} 0^\circ$ ($c=0.50$, CCl₄) より racemate. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 226 (4.55), 282 (4.57). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ cm⁻¹: 1684, 1610, 1576, 1460, 1426, 1262, 1210,

1124, 804. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) δ : 1.46 (3H, d, $J=6.8$ Hz, 2-methyl), 2.60 (2H, d, $J=7.2$ Hz, 3- H_2), 3.82, 3.88 (each 3H, s, methoxy), 4.22—4.56 (1H, m, 2-H), 6.09 (2H, s, 6,8-H). なお, 前述の反応で得られた IV は, 標品との各種スペクトル及び直接比較 (IR, 混融) によって同定した。

Asiaticalin 融点 $181\text{--}183^\circ\text{C}$ の黄色粉末. $[\alpha]_D^{24} +2.4^\circ$ ($c=0.80$, MeOH). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 266 (4.67), 351 (4.75), $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOMe}}$ nm: 275, 326, 401, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 274, 304, 349, 396, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3/\text{HCl}}$ nm: 275, 303, 347, 395, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ nm: 274, 304, 378, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}/\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm: 267, 300, 352. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3700—3100, 1656, 1612, 1558, 1510, 1362, 1300, 1280, 1210, 1182, 1050. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 3.20—3.93 (6H, m, sugar protons), 5.68 (1H, d, $J=7.5$ Hz, anomeric proton), 6.22 (1H, d, $J=2.0$ Hz, 6-H), 6.44 (1H, d, $J=2.0$ Hz, 8-H), 6.88 (2H, d, $J=7.3$ Hz, 3'-H, 5'-H), 8.08 (2H, d, $J=7.3$ Hz, 2'-H, 6'-H), 12.60 (1H, s, 5-OH). $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 177.43 (s, C-4), 164.16 (s, C-7), 161.18 (s, C-9), 159.88 (s, C-4'), 156.35 (s, C-2), 133.70 (s, C-3), 130.83 (d, C-2', C-6'), 115.07 (d, C-3', C-5'), 103.97 (s, C-10), 99.90 (d, C-1''), 98.65 (d, C-6), 93.62 (d, C-8), 74.93 (d, C-5''), 71.46, 71.35 (each d, C-2'', C-3''), 67.12 (d, C-4''), 61.16 (t, C-6''). 本品は酸加水分解によって kaempferol と D-allose を得た。また, 標品¹⁷⁾との各種スペクトル及び直接比較によって同定した。

Astragalin 融点 $175\text{--}178^\circ\text{C}$ の黄色粉末. $[\alpha]_D^{24} +18.0^\circ$ ($c=0.50$, MeOH). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 266 (4.22), 349 (4.11), $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOMe}}$ nm: 274, 327, 400, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 276, 304, 349, 397, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3/\text{HCl}}$ nm: 276, 307, 387, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ nm: 276, 307, 387, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}/\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm: 268, 302, 359. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3700—3100, 1656, 1610, 1506, 1362, 1280, 1208, 1180, 1072, 1014, 842. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 3.20—5.10 (6H, m, sugar protons), 5.47 (1H, d, $J=9$ Hz, anomeric proton), 6.17 (1H, d, $J=2.4$ Hz, 6-H), 6.37 (1H, d, $J=2.4$ Hz, 8-H), 6.92 (2H, d, $J=8.4$ Hz, 3'-H, 5'-H), 8.10 (2H, d, $J=8.4$ Hz, 2'-H, 6'-H), 12.60 (1H, s, 5-OH). 本品は標品¹⁸⁾との直接比較によって同定した。

Kaempferol-3-O- β -rutinoside 融点 $178\text{--}180^\circ\text{C}$ の黄色粉末. $[\alpha]_D^{24} -31.0^\circ$ ($c=1.00$, MeOH). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 266 (4.32), 350 (4.24), $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOMe}}$ nm: 275, 325, 401, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 275, 303, 351, 392, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3/\text{HCl}}$ nm: 275, 303, 351, 392, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ nm: 274, 307, 388, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}/\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm: 266, 305, 354. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3600—3100, 1658, 1608, 1560, 1510, 1448, 1362, 1182, 840. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.14 (3H, d, $J=6.2$ Hz, Rha 6-methyl), 2.90—4.10 (9H, m, sugar protons), 4.53 (1H, br s, Rha anomeric proton), 5.15 (1H, d, $J=7.0$ Hz, Glc anomeric proton), 6.24 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 6-H), 6.42 (1H, d, $J=1.8$ Hz, 8-H), 6.92 (2H, d, $J=8.8$ Hz, 3'-H, 5'-H), 8.10 (2H, d, $J=8.8$ Hz, 2'-H, 6'-H). 本品は標品¹⁸⁾との直接比較によって同定した。

Rutin 融点 $275\text{--}278^\circ\text{C}$ の黄色粉末. $[\alpha]_D^{25} +16.0^\circ$ ($c=1.00$, EtOH). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 256 (4.20), 266 (4.19), 292 (3.81), 356 (4.01). $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOMe}}$ nm: 273, 324, 405, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 245, 304, 345, 421, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3/\text{HCl}}$ nm: 272, 303, 355, 395, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ nm: 273, 399, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}/\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm: 264, 368. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3600—3100, 1656, 1604, 1506, 1456, 1362, 1296, 1170, 1092, 808. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, pyridine- d_5) δ : 1.50 (3H, d, $J=5.2$ Hz, Rha 6-methyl), 4.00—4.75 (9H, m, sugar protons), 5.38 (1H, br s, Rha anomeric proton), 6.02 (1H, d, $J=7.0$ Hz, Glc anomeric proton), 6.78 (2H, s, 6-H, 8-H), 7.22 (1H, d, $J=8.2$ Hz, 5'-H overlapping with solvent signal), 8.12—8.44 (2H, m, 2'-H, 6'-H). 本品は標品¹⁹⁾との直接比較によって同定した。

謝辞 本研究にあたり, 元素分析を行って下さいました静岡県立大学薬学部 北村久代氏, マススペクトルを測定していただきました 大阪大学薬学部 (現高砂薬業) 野田 透氏及び実験に協力いただいた当時の卒研生 都志見 毅氏に深謝致します。

引用文献及び注

- 1) 第 78 報: K. Hori, T. Satake, Y. Saiki, K. Kobayashi, K. Uzawa, Y. Fujimoto, T. Murakami, *Phytochemistry*, **29**, 1679 (1990).
- 2) E. B. Copeland, "Genera Filicum," Chronica Botanica Co., Waltham, mass, 1947, p. 45.
- 3) 秦 仁昌, 植物分類学報, **16**, 1 (1978).
- 4) R. E. G. Pichi Sermolli, *Webbia*, **24**, 709 (1970).
- 5) 田川基二, "原色日本羊歯植物図鑑," 保育社, 大阪, 1959, p. 133.
- 6) N. Tanaka, K. Yamauchi, T. Murakami, Y. Saiki, C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **30**, 3632 (1982).
- 7) H. Hikino, K. Mohri, T. Okuyama, T. Takemoto, K.-Y. Yen, *Steroids*, **28**, 649 (1976).

- 8) C. J. W. Brooks, J. D. Gilbert, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1973**, 194; K. Hori, T. Satake, Y. Saiki, T. Murakami, C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 4301 (1988).
- 9) A. Horeau, *Tetrahedron Lett.*, **1961**, 506; *idem, ibid.*, **1962**, 965.
- 10) N. Tanaka, H. Maehashi, S. Sato, T. Murakami, Y. Saiki, C.-M. Chen, Y. Iitaka, *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 2874 (1979); *idem, ibid.*, **28**, 3070 (1980).
- 11) 例えば Y. Noro, K. Okuda, H. Shimada, S. Hisada, I. Inagaki, T. Tanaka, H. Yokohashi, *Phytochemistry*, **12**, 1491 (1973).
- 12) N. Tanaka, N. Yamazaki, K. Hori, T. Murakami, Y. Saiki, C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 1355 (1984).
- 13) C. J. Widen, A. Hunre, J. Sarvela, K. Iwatsuki, *Bot. Mag. Tokyo*, **91**, 247 (1978).
- 14) C. J. Widen, H. S. Puri, *Planta Medica*, **36**, 349 (1979).
- 15) ヒキノヒロシ, 今野長八, 竹本常松, 薬誌, **89**, 372 (1969).
- 16) 堀 一之, 佐武紀子, 斎木保久, 田中信壽, 村上孝夫, 陳 秋明, 薬誌, **108**, 417 (1988); 堀 一之, 佐武紀子, 藪内益郎, 斎木保久, 村上孝夫, 陳 秋明, *ibid.*, **107**, 485 (1987).
- 17) 村上孝夫, 佐武紀子, 平澤千秋, 池野芳子, 斎木保久, 陳 秋明, 薬誌, **104**, 142 (1984).
- 18) 堀 一之, 佐武紀子, 斎木保久, 村上孝夫, 陳 秋明, 薬誌, **107**, 491 (1987).
- 19) 市販試薬, ナカライテスク Lot No. M2H7493.